

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫編號：CNEM9507

計畫名稱：以流體化床式芬頓程序現場處理受苯胺污染之地下水

執行期間：95 年 1 月 1 日至 95 年 12 月 31 日

整合型計畫

個別型計畫

計畫總主持人：

計畫主持人：盧明俊

子計畫主持人：



中華民國 96 年元月 25 日

## 摘要

流體化床芬頓程序 (Fluidized Bed Fenton Process, FB Fenton) 是一套結合化學氧化及結晶之技術。其原理，存在同相與異相反應，同相反應是利用亞鐵與過氧化氫產生具有強氧化力之氫氧自由基，來氧化地下水中的有機污染物，而異相反應為系統中的擔體會將 Fenton 產生的污泥以結晶或沉澱的形式，覆膜長晶於擔體顆粒表面，達到化學污泥減量之效益，此外在觸媒擔體上，形成之鐵氧化物也會有異相催化效果，可節省亞鐵的加藥量，並減少化學污泥廢棄物處理及處置成本。

結果顯示，流體化床芬頓程序與芬頓程序氧化苯胺反應行為相似。在流體化床方面，苯胺的分解與亞鐵離子劑量、過氧化氫劑量、苯胺處理濃度有關，反應前五分鐘，隨著亞鐵離子劑量與過氧化氫劑量增加，苯胺氧化速率增加；擔體覆膜長晶量與過氧化氫劑量、擔體添加克述有關，流體化床程序確實有減少鐵污泥的效果，最高可達 98.10%

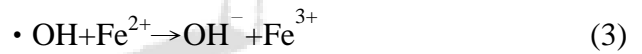
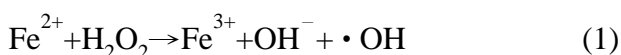
關鍵詞：流體化床芬頓程序、苯胺、亞鐵離子、過氧化氫

而產生氫氧自由基不僅會與有機物反應，也會和亞鐵離子進行反應，反應如下：

## 前言

近年來，高級氧化處理程序 (Advanced Oxidation Process, AOP) 常應用於工業廢水及受污染地下水，利用強氧化力的氫氧自由基來破壞廢水中的有機物，因此增加有機污染物的去除率及減少處理成本。高級氧化程序的方法，包括芬頓試劑<sup>(1)</sup>、臭氧<sup>(2)</sup>、UV/TiO<sub>2</sub><sup>(3)</sup>、Fered-Fenton<sup>(4)</sup>、流體化床芬頓法<sup>(5)</sup>等，其中芬頓試劑是一種有效而簡單的試劑，主要為亞鐵與過氧化氫混合反應產生氫氧自由基，即可以有效去除難分解之芳香化合物及染料，但缺點是會產生大量的氫氧化鐵污泥，需額外的進一步分離處置。

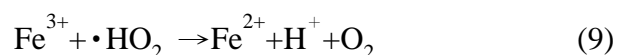
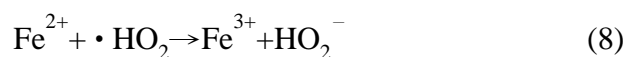
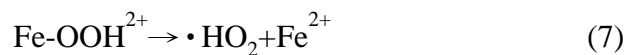
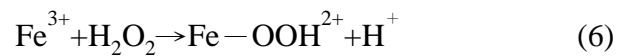
因此，本實驗採高級氧化程序中的流體化床芬頓法，以批次反應進行氧化苯胺合成受污染地下水。而 FB Fenton 法，系統中存在同相反應與異相反應，同相反應是利用 Fenton 反應，混合亞鐵與過氧化氫所產生氧化能力很強的氫氧自由基，來破壞分解有機污染物，其反應機制<sup>(6)</sup>如下：



氫氧自由基也會自身反應，或與過氧化氫進行反應，反應如下：



亞鐵離子經過催化反應而被氧化成三價鐵，三價鐵可再經過一連串反應，還原為亞鐵，反應如下：



異相反應為系統中的擔體會將 Fenton 產生的污泥以結晶或沉澱的形式，覆膜長晶於擔體顆粒表面，達到化學污泥減量之效益，此外在觸媒擔體上，形成之鐵氧化物也會有異相催化效果，可節省亞鐵的加藥量<sup>(7)</sup>。

## 實驗設備與方法

### 一、實驗設備

#### 1. 實驗裝置

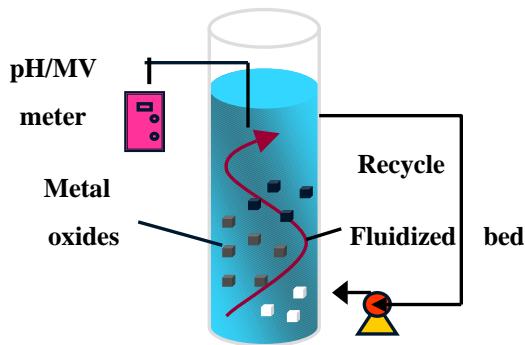


圖 1 流體化床反應槽

#### 2. 分析儀器

(1) 氣相層析儀(GC/FID)，型號為 HP4890，層析管柱：15m×0.53mm×1.5 μm，載動氣體：超高純度氮氣；分析條件：注射口溫度 250°C、偵測器溫度：250°C、層析管流速：14.6ml/min、注射體積為 1 μm，分析苯胺用。

(2) 原子吸收光譜儀(AA)，HITACHIZ6100 polarized Zeeman 所使用的氣體為乙炔與空氣。

3. 本研究使用的藥品，過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、硫酸亞鐵(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、氫氧化鈉(NaOH)、苯胺(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)，均為 MERCK 公司製造之試藥級藥品，擔體為活性氧化鋁。

### 二、實驗方法

本實驗調配苯胺合成廢水 0.01 M 體積 1.3L，並以硫酸調整 pH 至 3.2。依據丁氏<sup>(8)</sup>，提到處理苯胺的最佳起始 pH 為 3~3.5，故採 pH=3.2 為本操作的 pH 值條件。流體化床實驗發法為，將苯胺水溶液及氧化鋁擔體放入反應槽中，啟動馬達使胺合成廢水與擔體流體化均勻混合，並調整馬達流速讓擔體流體高度為 40 公分左右，由於系統添加氧化鋁擔體，其 pH<sub>ZPC</sub> 為 9.48，所以系統中的 pH 會持續上升不好控制，本研究設定 15 分鐘來調整 pH，當 pH 在 3.2 左右即可添加亞鐵溶液進行混合，並持續控制 pH 值直到實驗啟動，等 15 分鐘後，注入過氧化氫來啟動實驗，採樣時間點為 0、2、5、10、20、30、60 及 90 分鐘，採樣後立即加入，過量的 NaOH 溶液(0.1 M)，進而達到終止反應的效果，最後經 0.45 μm 濾紙過濾

後，進行苯胺分析。

而水相的總鐵濃度測定(AA)，採 1mL 的水質樣品於 9mL RO 水中，加入適量的強硝酸使 RO 水 pH 值小於 2，利於保存，並靜置數天，最後使用 0.45 μm 的濾紙過濾，分析其總鐵量。

## 結果與討論

### 一、比較 FB Fenton 與 Fenton 程序氧化苯胺

由於流體化床芬頓程序是傳統芬頓的改良型因此探討其處理結果的差異性是必要的。如圖 2 所示：發現流體化床芬頓與傳統芬頓程序氧化苯胺行為相似，FB Fenton 與 Fenton 反應進行 5 分鐘後，系統中苯胺殘餘率各別為 20% 與 23%，反應 30 分鐘後，苯胺殘餘率各別為 13% 與 8.7%，反應 90 分鐘後，苯胺殘餘率各別為 12% 與 7.6%。

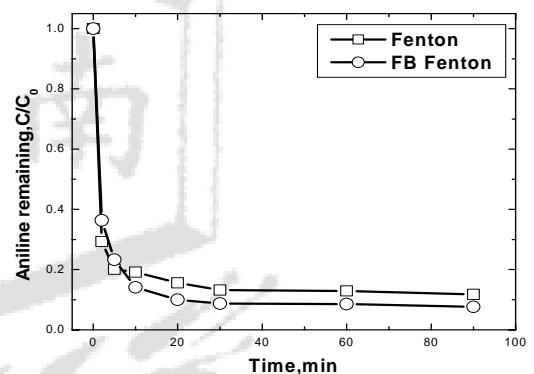


圖 2 比較 FB Fenton 與 Fenton 之苯胺殘餘率 (Aniline=0.01 M, Fe<sup>2+</sup>=1.07×10<sup>-3</sup> M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0.058 M, Metal oxide=100g, pH=3.2)

但在總鐵方面，如圖 3 所示：由結果可發現 FB Fenton 程序中，總鐵有明顯的減少情形，Fenton 只有少量的總鐵減少，可能來自於管壁的吸附，FB Fenton 反應進行 90 分鐘後，總鐵的減少率可達 38.6%，Fenton 反應進行 90 分鐘後，管壁吸附總鐵率為 5%。

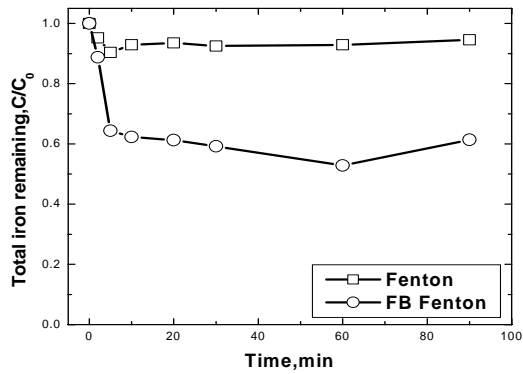


圖 3 比較 FB Fenton 與 Fenton 總鐵之殘餘率 (Aniline=0.01 M,  $Fe^{2+}=1.07 \times 10^{-3}$  M,  $H_2O_2=0.058$  M, Metal oxide=100g, pH=3.2)

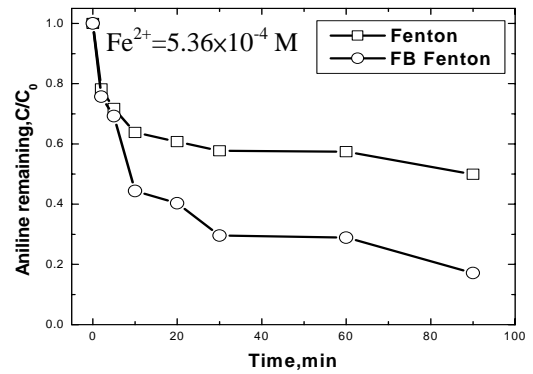


圖 5 比較 FB Fenton 與 Fenton 之苯胺殘餘率 (Aniline=0.01 M,  $Fe^{2+}=5.36 \times 10^{-4}$  M,  $H_2O_2=0.058$  M, Metal oxide=100g, pH=3.2)

另外, FB Fenton 在低 pH 條件下, 其氧化苯胺效率會比 Fenton 佳, 如圖 4 所示: FB Fenton 與 Fenton 反應進行 90 分鐘後, 苯胺殘餘率各別為 64% 與 7.9%。

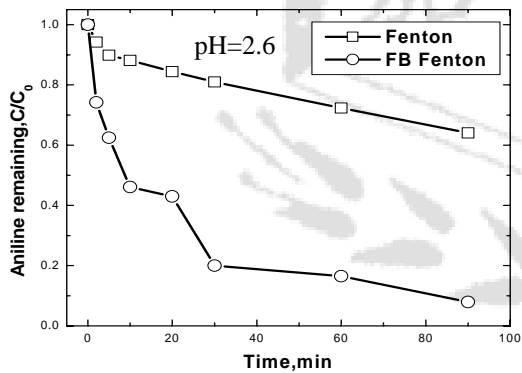


圖 4 比較 FB Fenton 與 Fenton 之苯胺殘餘率 (Aniline=0.01 M,  $Fe^{2+}=1.07 \times 10^{-3}$  M,  $H_2O_2=0.058$  M, Metal oxide=100g, pH=2.6)

在低亞鐵濃度條件下, FB Fenton 程序氧化苯胺效率也會比 Fenton 佳, 如圖 5 所示: FB Fenton 與 Fenton 反應進行 5 分鐘後, 苯胺殘餘率各別為 72% 與 69%, 反應進行 30 分鐘後, 苯胺殘餘率各別為 58% 與 30%, 反應進行 90 分鐘後, 苯胺殘餘率各別為 50% 與 17%。

## 二、亞鐵離子濃度對流體化床氧化苯胺之影響

在不同亞鐵離子濃度下, FB Fenton 程序氧化苯胺, 如圖 6 所示: 結果得知反應在前五分鐘內, 亞鐵隨著濃度的增加也增加苯胺的降解速率。反應進行 5 分鐘後, 亞鐵添加  $5.36 \times 10^{-4}$  M 時, 苯胺殘餘率在 79%, 亞鐵添加  $1.07 \times 10^{-3}$  M 時, 苯胺殘餘率在 23%, 亞鐵添加  $1.61 \times 10^{-3}$  M 時, 苯胺殘餘率在 11%, 另外反應 90 分鐘後, 亞鐵添加  $5.36 \times 10^{-4}$  M 時, 苯胺殘餘率在 83%, 亞鐵添加  $1.07 \times 10^{-3}$  M 與  $1.61 \times 10^{-3}$  M 時, 苯胺去除率分別可達 92.4 及 95%。

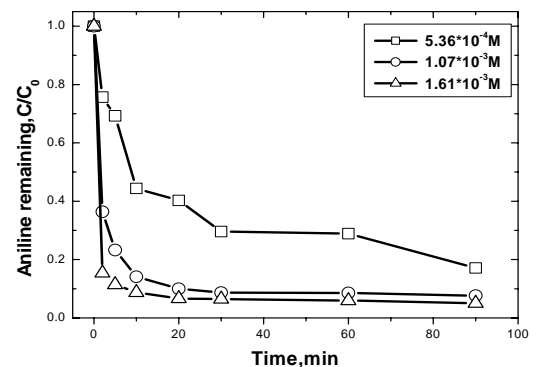


圖 6 亞鐵濃度對流體化床氧化苯胺之影響 (Aniline=0.01 M,  $Fe^{2+}=5.36 \times 10^{-4}$  M、 $1.07 \times 10^{-3}$ 、 $1.61 \times 10^{-3}$ ,  $H_2O_2=0.058$  M, Metal oxide=100g, pH=3.2)

在總鐵方面, 不同亞鐵離子濃度下, FB Fenton 程序氧化苯胺, 擔體吸附鐵污泥影響不

大，如表 1 所示：

初始亞鐵離子 濃度 mg/L	水中總鐵 減少率%	水中總鐵減少 濃度 mg/L
$5.36 \times 10^{-4} \text{ M}$	91.1	27.33
$1.07 \times 10^{-3} \text{ M}$	38.60	23.16
$1.61 \times 10^{-3} \text{ M}$	31.59	31.59

表 1 亞鐵離子對水中的總鐵去除率之影響

### 三、過氧化氫濃度對流體化床氧化苯胺之影響

在不同過氧化氫濃度下，FB Fenton 程序氧化苯胺，如圖 7 所示：結果顯示過氧化氫隨著濃度的增加會增加苯胺的降解率。過氧化氫添加 0.028M 時，反應進行 90 分鐘後，苯胺殘餘率在 16.3%；過氧化氫添加 0.058M 時，反應進行 90 分鐘後，苯胺殘餘率在 7.6%；過氧化氫添加 0.088M 時，反應進行 90 分鐘後，苯胺殘餘率在 5.7%。

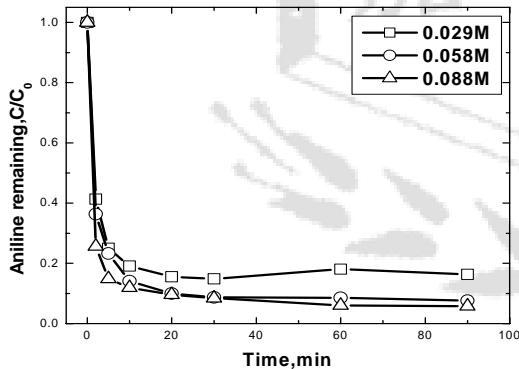


圖 7 過氧化氫對流體化床氧化苯胺之影響  
(Aniline=0.01 M,  $\text{Fe}^{2+}=1.07 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2=0.029$ 、  
0.058、0.088M, Metal oxide=100g, pH=3.2)

在總鐵方面，不同過氧化氫濃度下，FB Fenton 程序氧化苯胺，擔體吸附鐵污泥量會隨著過氧化氫濃度增加而增加，如表 2 所示：

初始過氧化氫 濃度 mg/L	水中總鐵 減少率%	水中總鐵減少 濃度 mg/L
0.029 M	23.10	13.86
0.058 M	38.60	23.16

0.088 M	53.70	32.22
---------	-------	-------

表 2 過氧化氫對水中的總鐵去除率之影響

### 四、苯胺濃度對流體化床氧化苯胺之影響

在不同苯胺濃度下，FB Fenton 程序氧化苯胺，如圖 8 所示：結果得知初始苯胺濃度 0.005M 及 0.01M 時，反應進行 90 分鐘後，苯胺去除率都在 90% 以上，其各別殘餘率為 9.1% 與 7.6%，而初始苯胺濃度 0.03M 時，反應進行 90 分鐘後，苯胺殘餘率在 32.6%。

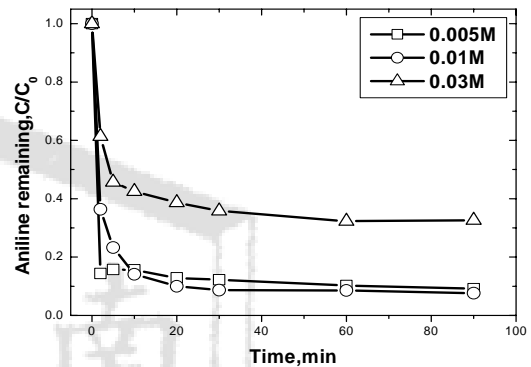


圖 8 苯胺濃度對流體化床氧化苯胺之影響  
(Aniline=0.005、0.01、0.03 M,  $\text{Fe}^{2+}=1.07 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}_2=0.058$ 、M, Metal oxide=100g, pH=3.2)

而總鐵方面，不同苯胺濃度下，FB Fenton 程序氧化苯胺，初始苯胺濃度為 0.005M，擔體吸附污泥量最佳，如表 3 所示：

初始過氧化氫 濃度 mg/L	水中總鐵 減少率%	水中總鐵減少 濃度 mg/L
0.005 M	98.10	58.86
0.01 M	38.60	23.16
0.03 M	80.80	48.48

表 3 苯胺濃度對水中的總鐵去除率之影響

### 五、擔體克數對流體化床氧化苯胺之影響

由於本研究是固定擔體的流體高度，所在添加擔體克數越多，系統中的流速也越快，如表 4：

活性氧化鋁 添加克數 g	初始高度 cm	流速 ml/s

50	7	33.2
100	15	25.2
150	22	4.1

而不同擔體克數，FB Fenton 程序氧化苯胺，如圖 8 所示：結果得知添加不同克數的活性氧化鋁時，反應前 5 分鐘，添加活性氧化鋁 150g 的反應速率最大，反應進行五分鐘後，其苯胺殘餘率曲線相近，所以說添加擔體之克數是不影響氧化苯胺的行為。

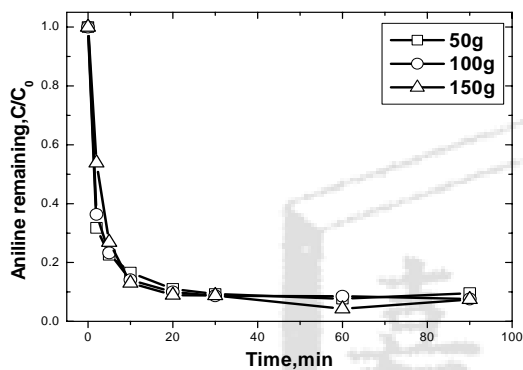


圖 9 擔體克數對流體化床氧化苯胺之影響  
(Aniline=0.01M,  $Fe^{2+}=1.07 \times 10^{-3} M$ ,  $H_2O_2=0.058 M$ ,  
Metal oxide=50、100、150g, pH=3.2)

在總鐵方面，不同添加擔體克數下，FB Fenton 程序氧化苯胺，擔體吸附鐵污泥量會隨著擔體克數增加而增加，如表 5 所示：

初始擔體克數 g	水中總鐵減少率%	水中總鐵減少濃度 mg/L
50 g	23.50	14.10
100 g	38.60	23.16
150 g	53.60	32.16

## 結 論

綜觀以上得知，比較傳統芬頓與流體化床芬頓程序氧化苯胺，結果發現低 pH 值與低亞鐵離子濃度下，流體化床芬頓程序比芬頓程序氧化苯胺效率為佳，原因是流體化床有同相與異相反

應，皆能產生強氧化力的氫氧自由基氧化苯胺。

流體化床芬頓程序與芬頓程序氧化苯胺反應行為相似。在流體化床方面，苯胺的分解與亞鐵離子劑量、過氧化氫劑量、苯胺處理濃度有關，反應前五分鐘，隨著亞鐵離子劑量與過氧化氫劑量增加，苯胺氧化速率增加；擔體覆膜長晶量與過氧化氫劑量、擔體添加克數有關，流體化床程序確實有減少鐵污泥的效果，最高可達 98.10%。

## 參考文獻

1. Fenton, H.J.H (1894) "Oxidation of Tartaric Acid in presence of Iron", J. Chem. Soc., Vol. 65, pp. 899.
2. Sarasa Judith, Cortes Susana, Ormad pena, Gracia Raquel, Ovelleiro Jose Luis (2002) "Study of the aromatic by-products formed from ozonation of anilines in aqueous solution", Wat. Res., 36, 3035-3044.
3. Lu M.G., Huang Y.H., Chung Y.W. and Hsu C. N.(2002)"Treatment of wastewater containing Aniline by Electro-Fenton process" CHIA-NAN ANNUAL BULLETIN Vol.28,pp.73-84.
4. Chou Shanshan, Huang Chihpin (1999) "Effect of  $Fe^{2+}$  on catalytic oxidation in a Fluidized Bed Reactor", Chemosphere, Vol. 39, pp. 1997-2006.
5. 黃吟燕，"以不同化學氧化程序處理苯環類化合物"，嘉南藥理科技大學環境工程與科學研究所，碩士論文，pp.2-5~2-6，2004。
6. 黃耀輝、周珊珊、夏工傑、廖啟鍾，"流體化床-Fenton 化學氧化處理系統"，工安環保期刊，pp.18~19,2004。
7. 丁宛屏，"以電-芬頓程序處理含苯環類化合物廢水"，嘉南藥理科技大學環境工程研究所，碩士論文，2002。